

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068307

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

C08G 73/06

H01M 4/02

H01M 10/36

(21)Application number : 2002-126434

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 26.04.2002

(72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA

YASUDA HIROSHI

MIZUGUCHI JUNKO

(30)Priority

Priority number : 2001180067

Priority date : 14.06.2001

Priority country : JP

2001180068

14.06.2001

2001180069

14.06.2001

JP

JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE FOR ELECTRODE MATERIAL HAVING POLYMER CONTAINING QUINOXALINE STRUCTURE, COMPOSITE FOR ELECTRODE MATERIAL OBTAINED BY THE MANUFACTURING METHOD, ELECTRODE COMPRISING THE COMPOSITE FOR ELECTRODE MATERIAL, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODE AND BATTERY COMPRISING THE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a composite for an electrode material having properties suitable for a proton-shifting battery, and the composite for the electrode material obtained by the manufacturing method.

SOLUTION: The method for manufacturing the composite for the electrode material having a polymer containing quinoxaline structure on the surface of the conductive carbon material, in which the dehydration condensation polymerization of a tetramine derivative and a tetracarbonyl compound is carried out in the presence of the conductive carbon material. The composite for the electrode material obtained by the manufacturing method has large insert/emission capacity with good durability. The electrode comprising the composite for the electrode material obtained by the method and the secondary battery comprising the electrode. The secondary battery is good in safety, reliability and high speed current characteristics with a long life and has a large mass energy density (Wh/kg) in comparison with a conventional aqueous solution system double layered capacitor or a lead battery using sulfuric acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68307

(P2003-68307A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/60		H 0 1 M 4/60	4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/06		C 0 8 G 73/06	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/36		10/36	A

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2002-126434 (P2002-126434)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(31) 優先権主張番号 特願2001-180067 (P2001-180067)

(32) 優先日 平成13年6月14日 (2001.6.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-180068 (P2001-180068)

(32) 優先日 平成13年6月14日 (2001.6.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-180069 (P2001-180069)

(32) 優先日 平成13年6月14日 (2001.6.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 武内 正隆  
千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号  
昭和電工株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 安田 浩  
千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号  
昭和電工株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 100118740  
弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法、該製造方法により得られる電極材料用複合物、該電極材料用複合物からなる電極、該電極の製造方法及び該電極からなる

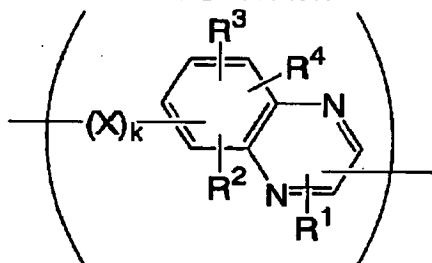
## (57) 【要約】

【課題】 プロトン移動型電池に適した特性を有する電極材料用複合物の製造方法及び該製造方法により得られる電極材料用複合物の提供。

【解決手段】 導電性炭素材料の表面にキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物において、導電性炭素材料の存在下にテトラミン誘導体とテトラカルボニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする製造方法の提供、及び該製造方法で得たプロトンの挿入／放出容量が大きく且つ耐久性にも優れた電極材料となる複合物の提供。さらに該製造方法で得られる電極材料用複合物からなる電極及び該電極からなる安全性、信頼性、高速電流特性に優れ、さらに、従来の水溶液系二重層コンデンサや硫酸を用いる鉛蓄電池と比較しても、長寿命で、質量エネルギー密度 (Wh/kg) の大きい二次電池の提供。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性炭素材料の存在下に、 $\alpha$ -ジアミノフェニル基を 2 つ有するテトラミン誘導体と  $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボニル基を 2 つ有するテトラカルボニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする、導電性炭素材料の



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基、炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なっていてよい。X はヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が 2 以上 20 以下のアリール基を表す。k は 0 以上 5 以下の整数を表す。)

【請求項 2】 導電性炭素材料が、カーボンブラック類、活性炭類、炭素繊維及び黒鉛類からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項 3】 導電性炭素材料の導電率が、 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  の範囲において  $0.1 \text{ S/cm}$  以上であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項 4】 導電性炭素材料の BET 比表面積が、 $50 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項 5】 導電性炭素材料の平均粒径が、 $0.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方

法。表面に一般式 (1) で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法。

一般式 (1)

【化 1】

法。

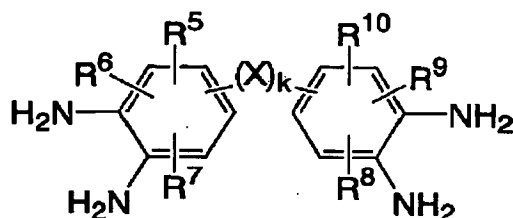
【請求項 6】 導電性炭素材料が、アスペクト比 5 以上の繊維状炭素材料を 1 質量%～40 質量%含む導電性炭素材料であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項 7】 繊維状炭素材料が気相成長炭素繊維又はカーボンナノチューブであって、且つその繊維が直径  $1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項 8】  $\alpha$ -ジアミノフェニル基を 2 つ有するテトラミン誘導体が、一般式 (2) で表されるテトラミン誘導体あることを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

一般式 (2)

【化 2】



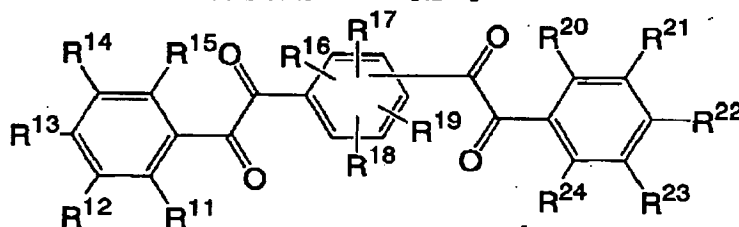
(式中、 $R^5 \sim R^{10}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。 $X$ はヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。 $k$ は0以上5以下の整数を表す。)

【請求項9】 一般式(2)で表されるテトラミン誘導体が、3, 3'-ジアミノベンジジン及び3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル並びにこれらのハロゲン置換体、アルキル基置換体、アルコキシ基置換体及びニトロ基置換体からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項1~請求項8のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項10】  $\alpha$ ,  $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物が、一般式(3)で表されるビスベンジル誘導体であることを特徴とする請求項1~請求項9のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

一般式(3)

【化3】



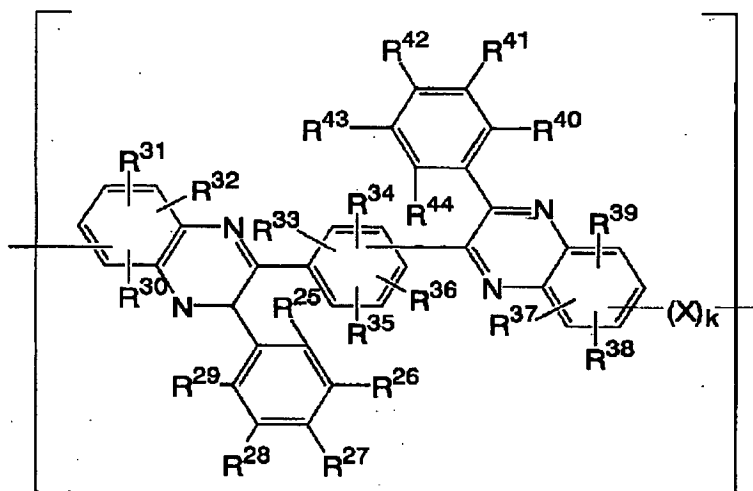
(式中、 $R^{11} \sim R^{24}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。)

【請求項11】 キノキサリン構造を含む重合体が、一般式(4)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を含むことを特徴とする請求項1~請求項10のいずれか

に記載の電極材料用複合物の製造方法。

一般式(4)

【化4】



(式中、 $R^{25} \sim R^{44}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【請求項12】 溶媒中で、導電性炭素材料の存在下に  
 o-ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体  
 と $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル  
 化合物との脱水縮重合を行うことを特徴とする請求項  
 1～請求項11のいずれかに記載の電極材料用複合物の  
 製造方法。

【請求項13】 溶媒が、N、N-ジメチルホルムアミ  
 ド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,  
 2-ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチ  
 ルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエー  
 テル及びこれらの二種以上の混合物からなる群から選ばれ  
 る少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項1  
 2に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項14】 溶媒の含水量が、2質量%以下である  
 ことを特徴とする請求項12又は請求項13のいずれか  
 に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項15】 脱水縮重合開始時のo-ジアミノフェ  
 ニル基を2つ有するテトラミン誘導体と $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカル  
 ボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物との総計  
 が、溶媒に対して5質量%～40質量%の範囲であるこ

とを特徴とする請求項12～請求項14のいずれかに記  
 載の電極材料用複合物の製造方法。

【請求項16】 脱水縮重合の温度が、50℃～250  
 ℃の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項15  
 のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

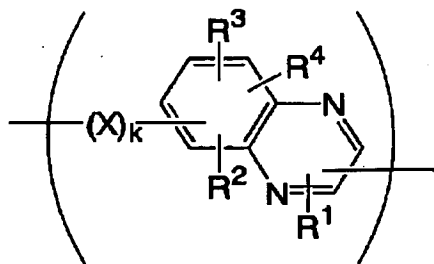
【請求項17】 脱水縮重合の反応時間が、15時間～  
 100時間の範囲であることを特徴とする請求項1～請  
 求項16のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方  
 法。

【請求項18】 脱水縮重合の攪拌速度が、150rpm  
 ～500rpmの範囲であることを特徴とする請求項  
 1～請求項17のいずれかに記載の電極材料用複合物の  
 製造方法。

【請求項19】 請求項1～請求項18のいずれかに記  
 載の製造方法により製造することを特徴とする、導電性  
 炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン  
 構造を含む重合体を有する電極材料用複合物。

一般式(1)

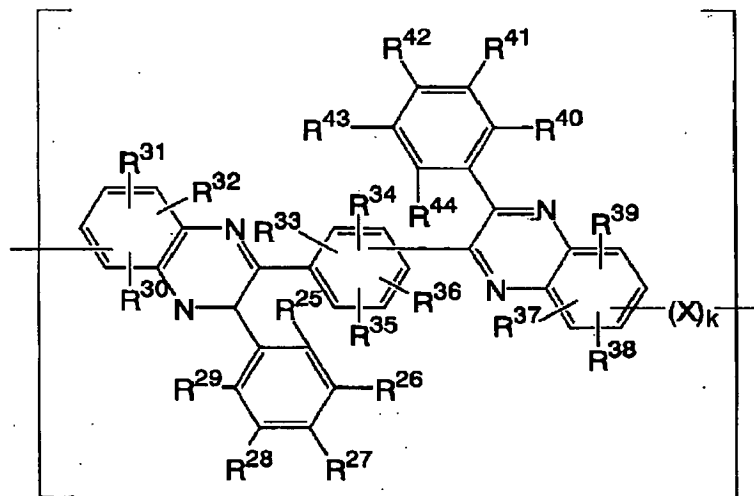
【化5】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【請求項20】 キノキサリン構造を含む重合体が、一般式(4)で表される重合体であることを特徴とする請求項19に記載の電極材料用複合物。

一般式(4)  
【化6】

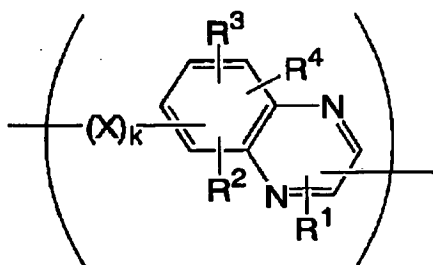


(式中、 $R^{25} \sim R^{44}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【請求項21】 一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体と導電性炭素材料の組成比が、質量比で50/50~95/5の範囲であることを特徴とする

請求項19又は請求項20のいずれかに記載の電極材料用複合物。  
一般式(1)

【化7】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なっていてよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【請求項22】 25℃における体積導電率が、0.1 S/cm以上であることを特徴とする請求項19～請求項21のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【請求項23】 平均粒径が1 μm以上20 μm以下であり、且つ最大粒径が200 μm以下であることを特徴とする請求項19～請求項22のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【請求項24】 温度150℃、圧力50000 Pa～150000 Paの条件下での1時間後の揮発質量減が5質量%以下であることを特徴とする請求項19～請求項24のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【請求項25】 ハロゲン含有量が1質量%以下であることを特徴とする請求項19～請求項24のいずれかに記載の電極材料用複合物。

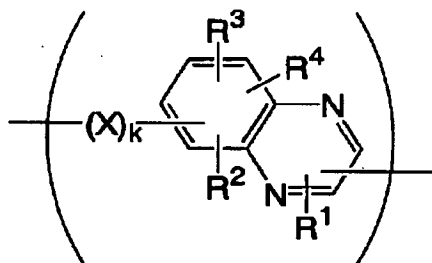
【請求項26】 アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び／又は希土類金属の含有量が0.5質量%以下であることを特徴とする請求項19～請求項25のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【請求項27】 イオン性化合物の含有量が1質量%以下であることを特徴とする請求項19～請求項26のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【請求項28】 一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体の光散乱法による絶対分子量の質量平均分子量が5000以上であることを特徴とする請求項19～請求項27のいずれかに記載の電極材料用複合物。

一般式(1)

【化8】



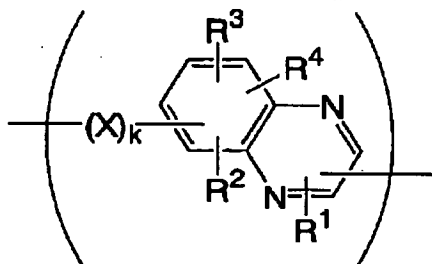
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【請求項29】 一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体の光散乱法による絶対分子量の質量平均分子量が1000未満の割合が5質量%以下であることを特徴とする請求項19～請求項28のいずれかに記

載の電極材料用複合物。

一般式(1)

【化9】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【請求項30】 請求項19～請求項29のいずれかに記載の電極材料用複合物からなることを特徴とする電極。

【請求項31】 請求項19～請求項30のいずれかに記載の電極材料用複合物からなることを特徴とする電池用電極。

【請求項32】 電極密度が、 $0.7 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項30又は請求項31のいず

れかに記載の電極。

【請求項33】 温度が $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で、且つ圧力が $100 \text{ kg/cm}^2 \sim 2000 \text{ kg/cm}^2$ の範囲の条件下で成型することを特徴とする請求項30～請求項32のいずれかに記載の電極の製造方法。

【請求項34】 請求項30～請求項32のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする電池。

【請求項35】 正極及び／又は負極がプロトン挿入放



出による充放電反応を行い、且つ電解質がプロトン伝導性である二次電池において、負極に請求項30～請求項32のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする二次電池。

【請求項36】 電解質がプロトン伝導性の固体及び／又はゲル電解質であることを特徴とする請求項35に記載の二次電池。

【請求項37】 電解質が10質量％～50質量％の硫酸溶液であることを特徴とする請求項35又は請求項36のいずれかに記載の二次電池。

【請求項38】 電解質中に無機酸化物微粒子が0.1質量％～50質量％の範囲で含まれていることを特徴とする請求項35～請求項37のいずれかに記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法、該製造方法により得られる電極材料用複合物、該電極材料用複合物からなる電極、該電極の製造方法及び該電極からなる電池に関する。

【0002】さらに詳しくは、プロトン移動型電池に適した特性を有するキノキサリン構造を含む重合体と導電性炭素材料とからなる電極材料用複合物の製造方法、該製造方法により得ることを特徴とする電極材料用複合物、該電極材料用複合物からなる電極、該電極の製造方法及び該電極からなる安全性、信頼性、高速電流特性に優れ、且つ長寿命で重量エネルギー密度に優れた電池に関する。

【0003】

【従来の技術】近年のニッケル／水素電池、Liイオン二次電池等の新型二次電池はその高エネルギー密度という特徴から最近急速に小形携帯機器に搭載され、急激な伸びを示している。特にLiイオン電池を用いると機器の軽量小形薄型化がさらに進むことから二次電池の主流となっている。

【0004】例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MoS}_2$ 等の金属酸化物、金属硫化物を正極に用い、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料や無機化合物を負極に用い、有機系電解液を用いたリチウムイオン電池が多く研究されている。「J. Electrochem. Soc.、第138巻、No. 3、665頁、1991年」には $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ を正極とするリチウム電池が報告されている。

【0005】また、導電性重合体を電極活物質として用いる電池についての報告も多く、例えば、ポリアニリン類を正極に用いたリチウム二次電池は、バックアップ電源用途のコイン型電池として上市されている。また、ポリアニリンはプロトンによる酸化還元も可能で、酸性水

溶液を用いる電池の正極活物質として適用可能であることも、Bull. Chem. Soc. Jpn.、57、2254頁、1984年等に提言されている。

【0006】しかしながら、これらリチウム系電池は水分や空気に活性で酸化されやすいリチウム及び／又はリチウム系化合物を用いているため、短絡、高温、液漏れ、開封時等の安全性、信頼性に課題があり、その解決のためにセパレータの工夫、PTC素子の組み込み、封止等種々の方法で安全対策が講じられている。

【0007】これらのLiイオン電池等の新型電池の欠点である安全性、高速電流特性等を改良する目的で本発明者らは、特開平10-289617号公報で、安全性、信頼性、電流特性に優れ、長寿命で高容量のプロトン移動型二次電池を提案した。当該公報でのプロトン移動型二次電池の電極活物質としては、ポリピリジン系、ポリピリミジン系、スルホン酸側鎖系、ヒドロキノン系高分子及びマンガン酸化物等を開示した。

【0008】これらの電極活物質は、プロトンの挿入／放出を容易に行える為、安全性、高速電流特性に優れた二次電池を得ることができたが、プロトンの挿入／放出容量の点で未だ不十分であり、電池のエネルギー密度が従来の新型電池に対して十分ではないなどの点でさらなる改良が求められていた。

【0009】一方、J. Electrochem. Soc.、第145巻、No. 4、1193頁、1998年には、ポリフェニルキノキサリンが酸性水溶液中で酸化還元反応を示すことが報告されている。

【0010】さらに、欧州特許EP1035603号公報、特開2000-260423号公報には、特定のスルホン酸と複合したキノキサリン系樹脂を用いた電極及びその電池、キャパシタへの応用が提案されている。キノキサリン骨格を有する高分子は、その特性から従来のポリピリジンやポリアニリンと比較して容量的にかなり改善されることが予想される。

【0011】さらにまた、高容量化の解決手段の一つとして、特開平2000-30710号公報には、粉体状炭素の表面をポリアニリン、ポリピリジン等の電気化学的なプロトン吸脱着が可能な有機化合物重合体で覆った重合体-炭素複合組成物を電極活物質に用いたポリマー電池が提案されている。

【0012】そこで本発明者らは、これらの知見を基に特開2001-110423号公報において、ポリフェニルキノキサリンをはじめとするキノキサリン構造を有する高分子をプロトン移動型電池の電極材料及びその導電性炭素材料との複合電極に用いることを提案した。これにより電池の容量としてはかなり改善されたが、実用域にはいまだ不十分であった。

【0013】また電極としての導電性の点でも導電性炭素材料との複合が望ましいが、その具体的な方法についての詳細な検討は不十分であり、実施例においてはキノ

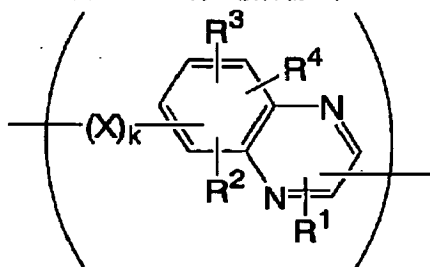
キサリン構造を有する高分子と導電性炭素材料を単純に混合する方法を開示したにすぎなかった。さらに複合する導電性炭素材料も比較的多量に必要であるという問題点が残されていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、プロトン移動型電池に適した特性を有する電極材料用複合物の製造方法及び該製造方法により得られる電極材料用複合物の提供を目的の一つとする。また、本発明では該電極材料用複合物を用いた電極、該電極の製造方法及び該電極を用いた安全性、信頼性、高速電流特性に優れ、長寿命で高容量の電池及び／又はプロトン移動型二次電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、導電性炭素材料の表面にキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物において、導電性炭素材料の存在下にテトラミン誘導体とテトラカルボニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする製造方法で得た複合物が、



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0019】また、本発明(II)は、本発明(I)の製造方法により製造することを特徴とする、導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造

従来のキノキサリン構造を含む重合体と導電性炭素材料を混合して得た複合物に比べて、プロトンの挿入／放出容量が大きく且つ耐久性にも優れた電極材料となることを見だし本発明を完成させた。

【0016】さらに該製造方法で得られる電極材料用複合物からなる電極及び該電極からなる電池が安全性、信頼性、高速電流特性に優れ、さらに、従来の水溶液系二重層コンデンサや硫酸を用いる鉛蓄電池と比較しても、長寿命で、質量エネルギー密度( $Wh/kg$ )の大きい二次電池となることを見出し本発明を完成させた。

【0017】すなわち本発明(I)は、導電性炭素材料の存在下に、 $\alpha$ -ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体と $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする、導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法である。

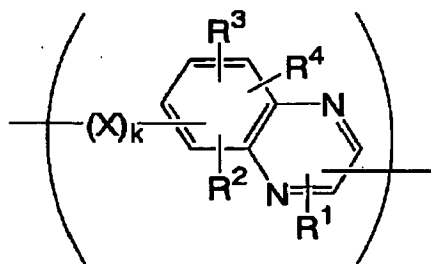
【0018】一般式(1)

【化10】

を含む重合体を有する電極材料用複合物である。

【0020】一般式(1)

【化11】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0021】さらに本発明(III)は、本発明(I)の電極材料用複合物からなることを特徴とする電極である。

【0022】また、本発明(IV)は、本発明(III)の電極の製造方法である。

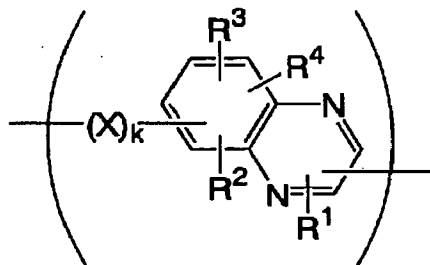
【0023】またさらに本発明(V)は、本発明(III)の電極を用いることを特徴とする電池である。

【0024】さらに本発明は、例えば以下の事項からなる。

【0025】〔1〕導電性炭素材料の存在下に、 $\alpha$ -ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体と $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする、導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法。

【0026】一般式(1)

【化12】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0027】〔2〕導電性炭素材料が、カーボンブラック類、活性炭類、炭素繊維及び黒鉛類からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする

〔1〕に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0028】〔3〕導電性炭素材料の導電率が、 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲において $0.1 \text{ S/cm}$ 以上であるこ

とを特徴とする〔1〕又は〔2〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0029】〔4〕 導電性炭素材料のBET比表面積が、 $50\text{m}^2/\text{g} \sim 5000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0030】〔5〕 導電性炭素材料の平均粒径が、 $0.5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0031】〔6〕 導電性炭素材料が、アスペクト比5以上の繊維状炭素材料を1質量%～40質量%含む導

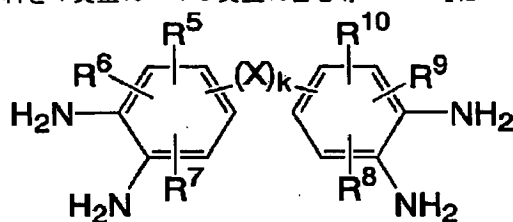
電性炭素材料であることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0032】〔7〕 繊維状炭素材料が気相成長炭素繊維又はカーボンナノチューブであって、且つその繊維が直径 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする〔6〕に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0033】〔8〕 ージアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体が、一般式（2）で表されるテトラミン誘導体であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0034】一般式（2）

【化13】



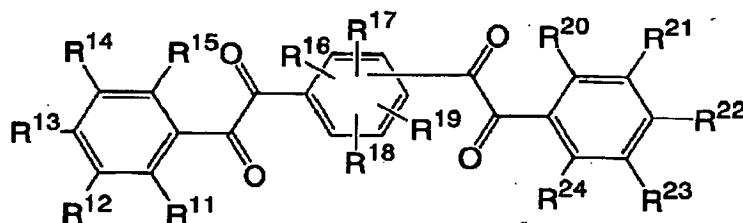
（式中、 $R^5 \sim R^{10}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。）

【0035】〔9〕 一般式（2）で表されるテトラミン誘導体が、3, 3'-ジアミノベンジジン及び3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル並びにこれらのハロゲン置換体、アルキル基置換体、アルコキシ基置換体及びニトロ基置換体からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0036】〔10〕  $\alpha$ ,  $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物が、一般式（3）で表されるビスベンジル誘導体であることを特徴とする〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0037】一般式（3）

【化14】



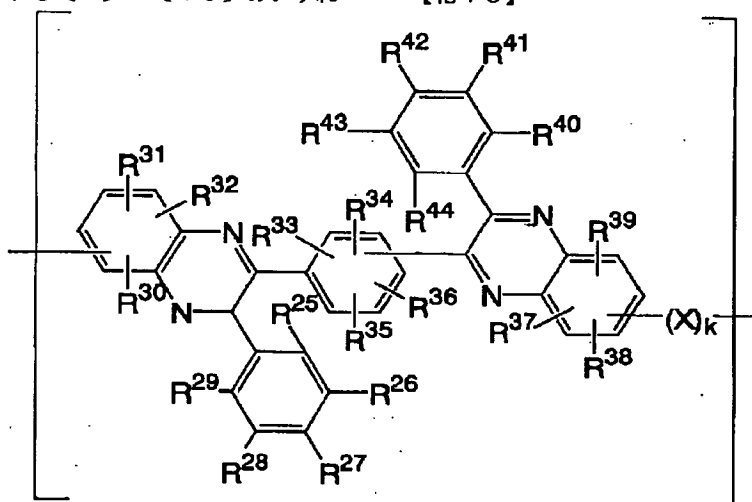
(式中、 $R^{11} \sim R^{24}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。)

【0038】〔11〕 キノキサリン構造を含む重合体が、一般式(4)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を含むことを特徴とする〔1〕～〔10〕のいずれ

かに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0039】一般式(4)

【化15】



(式中、 $R^{25} \sim R^{44}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0040】〔12〕 溶媒中で、導電性炭素材料の存在下に $\alpha$ -ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体と $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物との脱水縮重合を行うことを特徴とする〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0041】〔13〕 溶媒が、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びこれらの二種以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする

〔12〕に記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0042】〔14〕 溶媒の含水量が、2質量%以下であることを特徴とする〔12〕又は〔13〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0043】〔15〕 脱水重縮合開始時のオージミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体と $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物との総計が、溶媒に対して5質量%～40質量%の範囲であることを特徴とする〔12〕～〔14〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0044】〔16〕 脱水重縮合の温度が、50℃～250℃の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0045】〔17〕 脱水重縮合の反応時間が、15

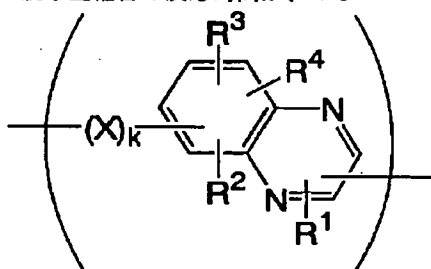
時間～100時間の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔16〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0046】〔18〕 脱水重縮合の攪拌速度が、150rpm～500rpmの範囲であることを特徴とする〔1〕～〔17〕のいずれかに記載の電極材料用複合物の製造方法。

【0047】〔19〕 〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の製造方法により製造することを特徴とする、導電性炭素材料の表面に一般式（1）で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物。

【0048】一般式（1）

【化16】

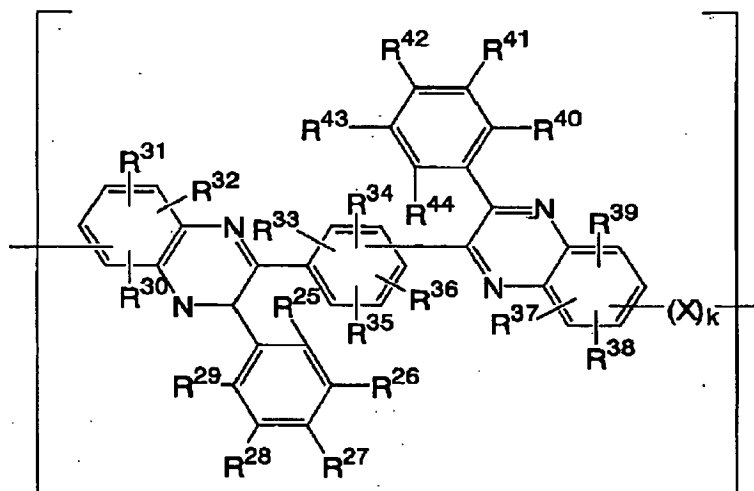


（式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。）

【0049】〔20〕 キノキサリン構造を含む重合体が、一般式（4）で表される重合体であることを特徴とする〔19〕に記載の電極材料用複合物。

【0050】一般式（4）

【化17】



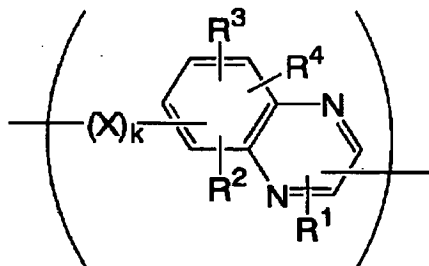
(式中、 $R^{25} \sim R^{44}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0051】〔21〕 一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体と導電性炭素材料の組成比が、質量比で50/50~95/5の範囲であることを特徴とする〔19〕又は〔20〕のいずれかに記載の電極材

料用複合物。

【0052】一般式(1)

【化18】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0053】〔22〕 25℃における体積導電率が、0.1 S/cm以上であることを特徴とする〔19〕~

〔21〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0054】〔23〕 平均粒径が1 μm以上20 μm

以下であり、且つ最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする〔19〕～〔22〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0055】〔24〕 温度 $150^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $50000\text{Pa}$ ～ $150000\text{Pa}$ の条件下での1時間後の揮発質量減が5質量%以下であることを特徴とする〔19〕～〔24〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0056】〔25〕 ハロゲン含有量が1質量%以下であることを特徴とする〔19〕～〔24〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0057】〔26〕 アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び／又は希土類金属の含有量が0.5質

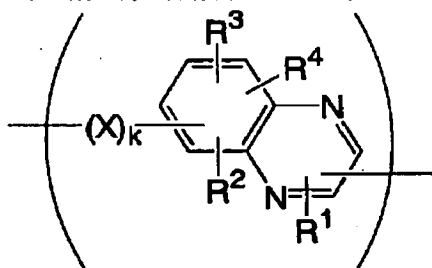
量%以下であることを特徴とする〔19〕～〔25〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0058】〔27〕 イオン性化合物の含有量が1質量%以下であることを特徴とする〔19〕～〔26〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0059】〔28〕 一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体の光散乱法による絶対分子量の質量平均分子量が5000以上であることを特徴とする〔19〕～〔27〕のいずれかに記載の電極材料用複合物。

【0060】一般式(1)

【化19】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

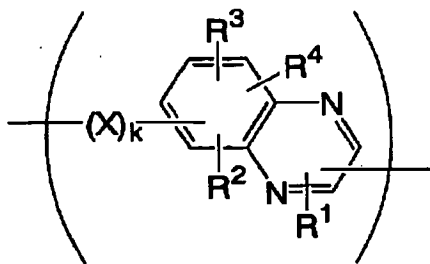
【0061】〔29〕 一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体の光散乱法による絶対分子量の質量平均分子量が1000未満の割合が5質量%以下であることを特徴とする〔19〕～〔28〕のいずれかに

記載の電極材料用複合物。

【0062】一般式(1)

【化20】





(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0063】【30】 【19】～【29】のいずれかに記載の電極材料用複合物からなることを特徴とする電極。

【0064】【31】 【19】～【30】のいずれかに記載の電極材料用複合物からなることを特徴とする電池用電極。

【0065】【32】 電極密度が、0.7g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする【30】又は【31】のいずれかに記載の電極。

【0066】【33】 温度が150℃～500℃の範囲で、且つ圧力が100kg/cm<sup>2</sup>～2000kg/cm<sup>2</sup>の範囲の条件下で成型することを特徴とする【30】～【32】のいずれかに記載の電極の製造方法。

【0067】【34】 【30】～【32】のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする電池。

【0068】【35】 正極及び／又は負極がプロトン挿入放出による充放電反応を行い、且つ電解質がプロトン伝導性である二次電池において、負極に【30】～【32】のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする二次電池。

【0069】【36】 電解質がプロトン伝導性の固体及び／又はゲル電解質であることを特徴とする【35】

に記載の二次電池。

【0070】【37】 電解質が10質量%～50質量%の硫酸溶液であることを特徴とする【35】又は【36】のいずれかに記載の二次電池。

【0071】【38】 電解質中に無機酸化物微粒子が0.1質量%～50質量%の範囲で含まれていることを特徴とする【35】～【37】のいずれかに記載の二次電池。

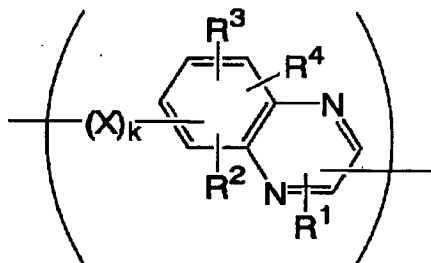
【0072】

【発明の実施の形態】以下に本発明を具体的に説明する。本発明(1)の導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法について説明する。

【0073】本発明(1)は、導電性炭素材料の存在下に、o-ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体とα、β-ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする、導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法である。

【0074】一般式(1)

【化21】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0075】＜導電性炭素材料＞本発明(1)の電極材料用複合物の製造方法に用いる導電性炭素材料に特に限定はない。具体的には、例えばケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック類、椰子殻活性炭等の活性炭類、気相法炭素繊維等の炭素繊維類、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛類等が挙げられる。

【0076】一般には、導電性が高く、比表面積が大きく、粒径が小さいものが好ましい。但し比表面積が大きすぎる、あるいは粒径が小さすぎると、活性が高くなることから副反応を起こしやすく、また、嵩高くなり体積あたりのエネルギー密度(Wh/L)が小さくなる恐れがあり好ましくない。好ましい範囲としては、導電率は20℃～30℃の範囲において0.1S/cm以上であり、0.2S/cm以上がより好ましい。

【0077】また、比表面積はBET(N<sub>2</sub>)法で50m<sup>2</sup>/g以上5000m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは200m<sup>2</sup>/g以上3000m<sup>2</sup>/g以下であり、平均粒径としては0.5μm以上30μm以下、さらに好ましくは1μm以上25μm以下である。

【0078】これら導電性炭素材料の中で導電性が高く、比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上で3000m<sup>2</sup>/g以下と大きいカーボンブラック類を導電性炭素材料の中で少なくとも50質量%以上含む場合が、キノキサリン構造を含む重合体と複合した場合の複合物の導電率が高

く好ましい。

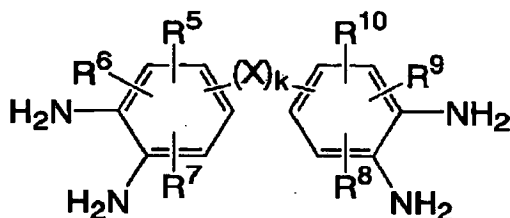
【0079】さらにアスペクト比が5以上と大きい繊維状炭素材料を導電性炭素材料の中で10質量%以上40質量%以下添加した場合が、得られる複合物の電極強度が改善され、また、電極としての導電性が増すので好ましい。さらにこの場合の繊維状炭素材料としては、繊維径(直径)が1μm以下、好ましくは500nm以下2nm以上の微細な繊維状炭素材料が好ましい。このような炭素材料の例としては気相法で炭化水素を熱分解させて成長させる気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

【0080】＜モノマー＞本発明(1)の一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法では、o-ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体とα,β-ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物とをキノキサリン構造を含む重合体のモノマーとして使用することができる。

【0081】モノマーのひとつであるo-ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体としては特に制限はない。好ましくは一般式(2)で表されるテトラミン誘導体である。

【0082】一般式(2)

【化22】



(式中、 $R^5 \sim R^{10}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。 $X$ はヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。 $k$ は0以上5以下の整数を表す。)

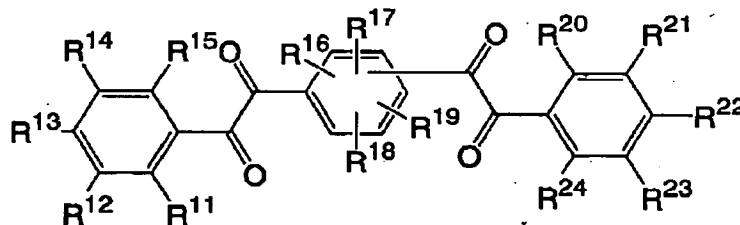
【0083】具体的には例えば、3, 3'-ジアミノベンジン及び3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル並びにこれらのハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基置換体が挙げられる。

【0084】もうひとつのモノマーである $\alpha$ ,  $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物として

も特に制限はない。好ましくは一般式(3)で表されるビスベンジル誘導体である。

【0085】一般式(3)

【化23】



(式中、 $R^{11} \sim R^{24}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。)

【0086】具体的には例えば1, 3-ビスベンジル、1, 4-ビスベンジル及びこれらのハロゲン置換体、アルキル基置換体、アルコキシ基置換体、ニトロ基置換体が挙げられる。

【0087】<溶媒>本発明(1)の導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法では、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体と $\alpha$ ,  $\beta$ -ジカルボニル基を2つ有するテトラカルボニル化合物との脱水縮重合反応を溶媒の存在下で行うことができる。

【0088】使用することができる溶媒としては、使用するモノマーが溶解しやすく、また脱水縮重合反応に寄与しないものなら特に限定はない。さらに、導電性炭素材料とできるだけ親和性の高い溶媒が好ましい。このような溶媒の具体例としては例えばN, N-ジメチルホルムアミド(以下、「DMF」と略す。)、N-メチルピロリドン等の含窒素極性溶媒、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類を挙げることができる。

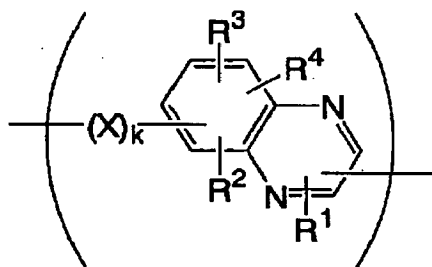
【0089】溶媒を用いた際の本発明(1)の製造方法

での脱水縮重合反応開始時のモノマー濃度としては、ビスベンジル及び／又はビスベンジル誘導体とテトラミン誘導体の質量の総計が5質量%以上40質量%以下が好ましく、8質量%以上30質量%以下が特に好ましい。

【0090】モノマー濃度が低すぎると脱水縮重合が進みにくく分子量が伸びない恐れがあり好ましくない。また、モノマー濃度が高すぎると反応液の粘度が過度に上昇し攪拌しづらくなったり、導電性炭素材料への被覆が不均一となる恐れがあり好ましくない。さらにまた、導電性炭素材料の表面における重合体の析出が早期に起こり、その結果重合体の分子量が伸びにくくなるなどの恐れがあり好ましくない。

【0091】用いる溶媒の含水量は、反応が脱水縮重合である点からより少ない方が好ましい。具体的には溶媒の含水量が2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、重合時に脱水剤等で発生した水を除去する方法をとると脱水縮重合がさらに効率的に進むので好ましい。

【0092】＜脱水縮重合反応の反応条件＞反応温度には特に制限はない。好ましい範囲は使用するモノマーの種類や溶媒、さらに反応形式によって一概に限定できないが一般的には使用する溶媒の還流温度付近で行うことが好ましい。たとえば溶媒がDMFの場合は130℃以上150℃以下で反応することが好ましい。一般に、縮重合反応を行うのに好ましい温度範囲としては50℃～250℃である。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0098】＜重合体と導電性炭素材料との組成比＞本発明(11)の電極材料用複合物における重合体と導電性炭素材料との組成比には特に制限はない。好ましくは重合体と導電性炭素材料とが、その質量比で50/50～95/5の範囲であり、より好ましくは30/70～

【0093】また、反応時間には特に制限はない。反応温度と同様に好ましい範囲は使用するモノマーの種類や溶媒、さらに反応形式によって一概に限定できないが、脱水縮重合であり、電極材料用複合物として望ましい物性値を得ることができるほどに高分子化するには、本反応形式においては一般に10時間程度は必要であると考えられる。好ましい範囲は15時間以上100時間以内であり、20時間以上70時間以下が特に好ましい。

【0094】さらに、脱水縮重合時の攪拌速度としては150rpm(回毎分)以上500rpm以下が好ましく、200rpm以上400rpm以下が特に好ましい。攪拌速度が遅すぎると、導電性炭素材料の分散や二次粒子の解砕が十分ではなく、重合体の被覆が不均一となる恐れがあり好ましくない。

【0095】また、攪拌速度が遅すぎると導電性炭素材料が細かく解砕されすぎ、重合体被覆により導電性炭素材料表面が露出している部分が少なくなり、複合物としての導電率が充分でなくなる恐れがあり、好ましくない。

【0096】次に本発明(11)について説明する。本発明(11)は、本発明(1)の製造方法により製造することを特徴とする、導電性炭素材料の表面に一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物である。

【0097】一般式(1)

【化24】

92/8の範囲である。

【0099】導電性炭素材料の量が少なすぎると、重合体の被覆量が多すぎ導電率が低下する恐れがあり好ましくない。また、導電性炭素材料が多すぎると、嵩高くなるために成型しづらくなったり、また電極中の活性物質

であるキノキサリン構造を含む重合体量が少なくなり、複合物としての体積あたり及び重量あたりの電池容量が低下する恐れがあり好ましくない。

【0100】＜粉砕＞本発明（ⅠⅠ）の導電性炭素材料の表面に一般式（１）で表されるキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物は、電極として使用前に適切な粒径に粉砕して用いることが好ましい。好ましい粒径としては平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下で最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下で最大粒径が $100\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。粉砕する方法は特に制限はなく、従来公知の方法で粉砕することが可能である。具体的には例えば、ビーズミル等の湿式法、パルペライザー、バンタムミル、ボールミル等の乾式法が挙げられる。

【0101】＜導電率＞本発明（ⅠⅠ）の電極材料用複合物の導電率としては $25^{\circ}\text{C}$ の体積導電率として、 $0.1\text{S}/\text{cm}$ 以上が好ましく、 $0.2\text{S}/\text{cm}$ 以上がさらに好ましい。

【0102】導電率の測定は4端子測定法により、一定電流を流した場合の端子間の電位差から比抵抗をもとめ、その逆数を算出する方法でできる。

【0103】＜揮発成分＞本発明（ⅠⅠ）の電極材料用複合物を本発明（ⅠⅠⅠ）の電極に成型する場合に、当該複合物中に揮発成分があると成型後の電極強度が弱くなる恐れがあり好ましくない。揮発成分としては、重合時の溶媒残、洗浄時溶媒残、吸着水等が考えられるが、できるだけ乾燥で除去することが好ましい。揮発成分の除去方法に特に制限はなく、本発明（ⅠⅠ）の電極材料用複合物の必要とされる物性値を損なわない方法であれば公知のいかなる方法を用いてもよい。その結果得られる電極材料用複合物の好ましい乾燥状態としては、例えば $150^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $50000\text{Pa}\sim 150000\text{Pa}$ で1時間で加熱した場合の質量減が5質量%以下であり、2質量%以下がさらに好ましい。

【0104】＜不純物＞本発明（ⅠⅠ）の電極材料用複合物を本発明（ⅠⅣ）の電極、さらに当該電極を本発明（ⅠⅤ）の電池として使用する場合に、ハロゲンやアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び希土類金属等の金属、並びにイオン性化合物等の不純物が多く混入すると、電池の特性が低下する恐れがあり好ましくない。

【0105】不純物としてのハロゲン含有量は1質量%以下であることが好ましく0.5質量%以下がさらにこのましい。

【0106】不純物としてのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び希土類金属の含有量は0.5質量

%以下であることが好ましく、0.2質量%以下がさらに好ましい。

【0107】またさらに、不純物としてのイオン性化合物の含有量は1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。イオン性化合物としては硝酸イオン、亜硝酸イオン、亜硫酸イオン、炭酸イオン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0108】これら不純物の定量分析法としては一般的なイオンクロマト分析法、原子吸光分析法、Induced Coupled Plasma（以下「ICP」と略す。）発光分析法が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0109】＜キノキサリン構造を含む重合体＞本発明（ⅠⅠ）の電極材料用複合物における一般式（１）で表されるキノキサリン構造を含む重合体の分子量には、特に制限はない。分子量ができるだけ高い方がプロトンの挿入放出の繰り返しでの耐久性が良好であり、末端のモノマー官能基残による副反応も少ない等の点で好ましい。好ましい分子量の範囲としては光散乱法による絶対分子量測定での質量平均分子量が5000以上が好ましく、1万以上がさらに好ましい。さらに、1000未満の低分子量体が5質量%以下、さらに3質量%以下であることが好ましい。

【0110】一般式（１）で表されるキノキサリン構造を含む重合体の好ましい例としては以下のようなものが挙げられる。

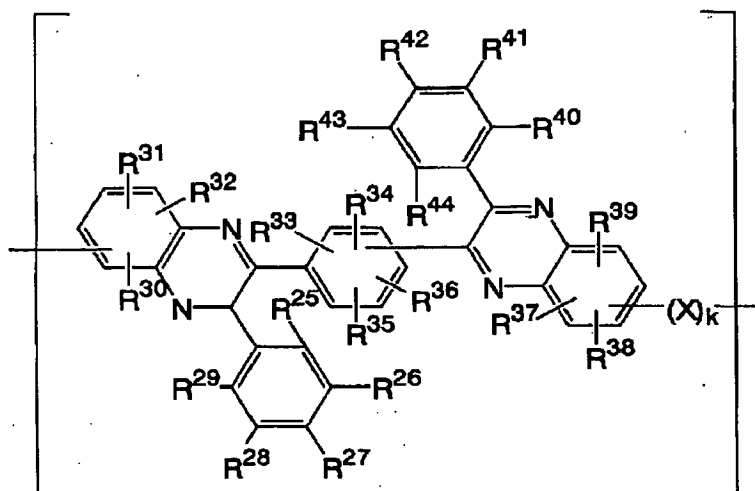
【0111】例えば、一般式（１）で表されるキノキサリン構造を含む重合体の置換基の例としては、ヘテロ原子を有してもよいアルキル基としてはメチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、アルケニル基としてはエチニル基、2-プロペニル基、1,3-ブタジエニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基、アルキニル基としてはエチニル基、2-プロピニル基、アリール基としてはフェニル基、チエニル基、ピロリル基、4-メトキシフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、3-メチルチエニル基等が挙げられる。

【0112】また、一般式（１）でのXはフェニレンやナフチレン等の共役系構造が好ましい。また、Xの繰り返し個数であるkは0でもよく、好ましくは0、1、2である。

【0113】一般式（１）で表されるキノキサリン構造を含む重合体として特に好ましくは、一般式（４）で表されるキノキサリン構造を含む重合体である。

【0114】一般式（４）

【化25】



(式中、 $R^{25} \sim R^{44}$ は各々独立に水素、ハロゲン、水酸基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が1以上20以下のアルキル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1以上20以下のカルボン酸基、炭素数1以上20以下のカルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸またはスルホン酸エステル基のいずれか一種以上を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。Xはヘテロ原子単独、ヘテロ原子を有してもよい炭素数が2以上20以下のアリール基を表す。kは0以上5以下の整数を表す。)

【0115】一般式(4)で表されるキノキサリン構造を含む重合体の置換基の例としては、一般式(1)における重合体の置換基の例と同様である。また、Xの例としては酸素、イオウ、セレン、NH、アルキル化窒素、フェニレン基、2,5-ジメトキシフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0116】プロトン挿入放出活性を上げるにはできるだけキノキサリン骨格の共役構造を拡大させることが好ましいと考えられる。また、後述するように電解質に酸性の物質を使用し、高温でも使われる可能性があるもので、耐酸性、耐熱性にすぐれた材料であることが好ましい。その観点からは一般式(4)でのXはフェニレンやナフチレン等の共役系構造が好ましい。また、Xの繰り返し個数であるkは0でもよく、好ましくは0、1、2である。

【0117】これらの例としてはポリキノキサリン(以下、「PQ」と略す。)及びその誘導体や「J. Polymer Science: part A-1, 第5巻, 1453頁, 1967年」に記載のポリフェニルキノキサリン(以下、「PPQ」と略す。)、ポリ-2,2'-(p,p'-オキシジフェニレン)-6,6'-オキシジ(3-フェニルキノキサリン)(以下、「POPQ」と略す。)等が挙げられる。これらの中でポリキノキサリン及びその誘導体やポリフェニルキノキサリンがキノキサリン骨格を多く導入でき、共役構造も拡大しや

すく好ましい。

【0118】本発明(II)の一般式(1)で表されるキノキサリン構造を繰り返し構造として含む重合体のキノキサリン構造は、核磁気共鳴スペクトル(以下、「NMR」と略す。)、赤外スペクトル(以下、「IR」と略す。)、元素分析、質量分析法(以下、「MS」と略す。)等の方法で分析、同定することが可能である。

【0119】具体的には例えば、本発明(II)の電極材料用複合物より、洗浄等の方法により一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を分離し、さらに熱重量分析-質量分析法(以下、「TG-MS」と略す。)で分解物の構造からキノキサリン骨格を同定、元素分析で元素の組成比を定量、NMR、IRで結合状態を同定等の方法でキノキサリン構造を同定することが可能である。詳しくは「J. Polymer Science: part A1, 第5巻, 1453頁, 1967年」に記載がある。

【0120】本発明(II)の一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」と略す。)等の液体クロマトグラフィーにより測定することができる。具体的には例えばヘキサソプロパノール等の溶媒に本発明(II)の電極材料用複合物より分離した、一般式(1)で表されるキノキサリン構造を含む重合体を溶解し、GPCにより測定することが一

般的である。例えば「J. Polymer Science: part B: Polymer Physics、第38巻、1348頁、2000年」、又は「Chemistry Letters、1049頁、1999年」にその記載がある。

【0121】次に、本発明(111)の電極材料用複合物からなることを特徴とする電極及び本発明(1V)の電極の製造方法について説明する。

【0122】＜電極成型法＞本発明(11)の電極材料用複合物を本発明(111)の電極に成型する方法としては特に制限はない。従来公知の方法で製造することができる。

【0123】成型方法の具体例としては、本発明(11)の電極材料用複合物に含まれるキノキサリン構造を含む重合体が溶解もしくは膨潤する溶媒と、当該複合物を混合し、場合によっては、他の電極結着剤を添加し、ペーストを調製する。このペーストを集電体上に塗布／乾燥し、場合によっては加圧プレスすることにより、集電体上に均一に成型された複合体電極を得ることができる。

【0124】また、ほかの方法としては、例えば当該複合物の粉末を乾式で型に埋め込み、場合によっては他の電極結着剤を添加した後に型に埋め込み加熱、加圧プレスにより、自立性の電極を簡便に成型できる。特にこの方法では加熱により重合体が軟化し結着剤の役目をするため、他の結着剤が不要もしくはごく少量にできる。一般に電極結着剤は非導電性であり、電極全体の導電率を下げるばかりでなく、複合体の電極としての活性を低下させるので、この乾式での加熱、加圧プレス成型を他の結着剤なしで行う方法が好ましい。

【0125】加熱温度は本発明(11)の電極用複合物に含まれるキノキサリン構造を含む重合体が軟化する温度以上が好ましく、その重合体の種類によって好ましい範囲は異なり一概に限定できない。一般的には150℃以上で行うことが好ましい。

【0126】加熱温度が高すぎると、本発明(11)の電極用複合物に含まれるキノキサリン構造を含む重合体が劣化する恐れがあり好ましくない。一般には500℃以下で行うのが好ましい。成型圧力は高い方が好ましく、100kg/cm<sup>2</sup>が好ましく、200kg/cm<sup>2</sup>がさらに好ましい。

【0127】＜集電体＞本発明(111)の電極に用いる集電体としては、電子伝導性シート状のものであれば特に制限はない。各種金属箔、黒鉛シート等の各種導電性炭素材料シート、導電性ゴムシート等を用いることができる。酸性水溶液等の腐食性電解質材料を用いることが多いので、これらに耐性のある金属箔や導電性炭素材料シート、導電性ゴムシートを用いることが好ましい。

【0128】＜電極結着剤＞電極成型時に添加することができる他の電極結着剤としては、ポリフッ化ビニリデ

ン(以下、「PVDF」と略す。)やテフロン(登録商標)等のフッ素系樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリイミド等の芳香族系樹脂等が挙げられる。

【0129】次に本発明(V)の電池について説明する。本発明(V)は、本発明(111)の電極を用いることを特徴とする電池である。

＜二次電池の構成及び製造方法＞本発明(V)の電池の代表例であるプロトン移動型二次電池の構成を図1のようなシート型を例として示す。基本として、正極／プロトン伝導性電解質＋セパレータ／負極の積層構造をとっている。これらの二次電池及びその製造方法に関しては、特開平11-126610公報、特開平11-144732公報等に記載がある。

【0130】＜負極＞本発明(V)の電池の負極には、本発明(111)の電極を用いる。本発明(111)の電極は、本発明(11)の電極材料用複合物からなることを特徴とする。

【0131】＜正極＞本発明(V)の電池の負極と組み合わせる正極には特に制限はない。酸性溶液中安定で、本発明(11)の電極材料用複合物からなる負極よりも高い電位(600～2500mV vs. NHE程度)でプロトン放出挿入反応に対して活性であればいかなるものでもかまわない。

【0132】そのような材料としてはグラファイト、活性炭等の各種炭素材料、導電性重合体、金属酸化物、金属カルコゲナイド、各種有機金属錯体等が挙げられる。

【0133】この中で導電性重合体が、負極に用いられる電極材料用複合物中のキノキサリン構造を含む重合体と同様に柔軟で電極として薄膜にしやすいという点で好ましい。正極材料としての導電性重合体の具体例としては例えば、ポリアニリン及びその誘導体、ポリインドール及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体等の窒素含有導電性重合体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体等のイオウ含有導電性重合体、ポリキノン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレンフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体が挙げられる。

【0134】この中でポリアニリン及びその誘導体、ポリインドール及びその誘導体は酸性溶液中でプロトンのドーピング／アンドーピング反応による充放電効率にすぐれており好ましい。

【0135】これら導電性重合体側鎖にスルホン酸基を導入することにより、プロトン挿入放出反応に対して活性が増す場合がある。このような重合体の例としてはポリアニリンを硫酸中で処理したスルホン化ポリアニリン、スルホン化チオフェン、スルホン化ポリイソチアナフテンが挙げられる。

【0136】また、ポリキノンのポリキノン骨格を有する重合体はキノヒドロ酸化還元反応でのプロトンの挿入放出容量が大きく好ましい。

【0137】金属酸化物、金属カルコゲナイドは充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点で本発明の電極材料として好ましい。その例としては酸化マンガ類、酸化鉄類、酸化ルテニウム類、酸化チタン類、酸化バナジウム類、酸化コバルト類等が挙げられる。

【0138】＜プロトン伝導性電解質＞本発明（V）の電池に用いられるプロトン伝導性電解質には通常酸性溶液が用いられる。例えば、硫酸水溶液、ポリスチレンスルホン酸水溶液、過塩素酸水溶液等が挙げられる。塩酸水溶液は単独で用いると揮発性が高いので好ましくなく、他の材料と複合する等の工夫が必要である。

【0139】本発明（V）の電池ではプロトン伝導性固体及び／又はゲル電解質を用いることにより、さらに信頼性、安全性が向上する。これらに用いられる材料としては、非電子伝導性であれば特に限定しないが、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア及びこれらの他の金属との複合酸化物等のプロトン伝導性酸化物固体、ナフィオン（商品名：Nafion<sup>TM</sup>；デュポン社製）、スルホン化イミド、ポリスチレンスルホン酸等のプロトン伝導性重合体が挙げられる。

【0140】本発明（V）の電池では、これら酸化物固体や重合体と電解液を複合した、いわゆるゲル電解質を用いることにより、性能、信頼性の両方で十分な性能を示す電解質を得ることができる。

【0141】本発明（V）の電池に用いられる酸性溶液及び／又は固体及び／又はゲル電解質に無機酸化物微粒子を添加すると液の保持性や電解質の保持性がより増加し好ましい。無機酸化物微粒子としては、比表面積がBET比表面積で $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましい。より大きな比表面積を有することが望ましく、好ましくはBET比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子を用いる。

【0142】無機微粒子（凝集して二次粒子を形成する場合は一次粒子）のサイズとしては、重合性組成物と混合できれば特に限定はないが、最大粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いることができる。さらに好ましくは最大径が $0.001\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子である。また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものを用いることができる。

【0143】本発明（V）の電池で使用する無機微粒子は、非電子伝導性で電気化学的に安定なものが選ばれる。また、イオン伝導性のものがさらに好ましい。

【0144】このような無機微粒子の例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -アルミナ等のアルミナ系微粒子、シリカ系微粒子、チタニア系微粒子、マグネシア系微粒子、及びこれらの複合酸化物微粒子等のイオン伝導性または非電導性酸化物微粒子が挙げられる。これらの中では、アルミナ系微粒子、シリカ系微粒子が安定性に優れ、電解質イオ

ンとの相互作用が大きく好ましい。特にアルミナ系微粒子の表面は電解質アニオンとの親和性が高く、特にプロトンの束縛を減少させ、プロトンの移動を促進する効果がある。

【0145】アルミナ系微粒子の具体例としては、固相法、気相法等の種々の製法で得られる、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子やこれらと他の金属とのアルミナ系複合酸化物微粒子が挙げられる。この中で比表面積が大きく、表面活性の大きいアルミニウムオキサイドC（登録商標：デグサ社製）、UA-5805（昭和電工（株）製）の $\gamma$ 型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子等が適している。

【0146】シリカ系微粒子の具体例としては、比表面積が大きく、表面活性の大きいアエロジル（登録商標：デグサ社製）、コロイダルシリカ等が挙げられる。

【0147】電解液・固体及びゲル電解質への配合において、無機微粒子の添加量が多すぎると電解液や固体、ゲル電解質の粘度を上昇させ、またイオン伝導性を低下させるという問題を生じる。従って、無機微粒子の好ましい添加量は、添加後の電解液、固体、ゲル電解質の質量に対して、0.1質量%～50質量%が好ましく、1質量%～30質量%の範囲が特に好ましい。

＜セパレータ＞本発明の酸性溶液及び／又は固体及び／又はゲル電解質をプロトン移動型電池に使用する場合、他の電池と同様にセパレータと併用して用いた方が短絡等がなく、サイクル性も良好な電池とすることができる。用いることができるセパレータの材料に特に制限はない。耐熱性、耐酸性、耐酸化還元性があり、薄膜とした場合にも強度的に問題のない、通常の水系、非水系電池に用いられているものを用いることができる。

【0148】例えば、ポリオレフィン系不織布またはマイクロポーラスフィルム及び／又はこれらの親水処理品、テフロン（登録商標）等のフッ素系樹脂のマイクロポーラスフィルム等が挙げられる。

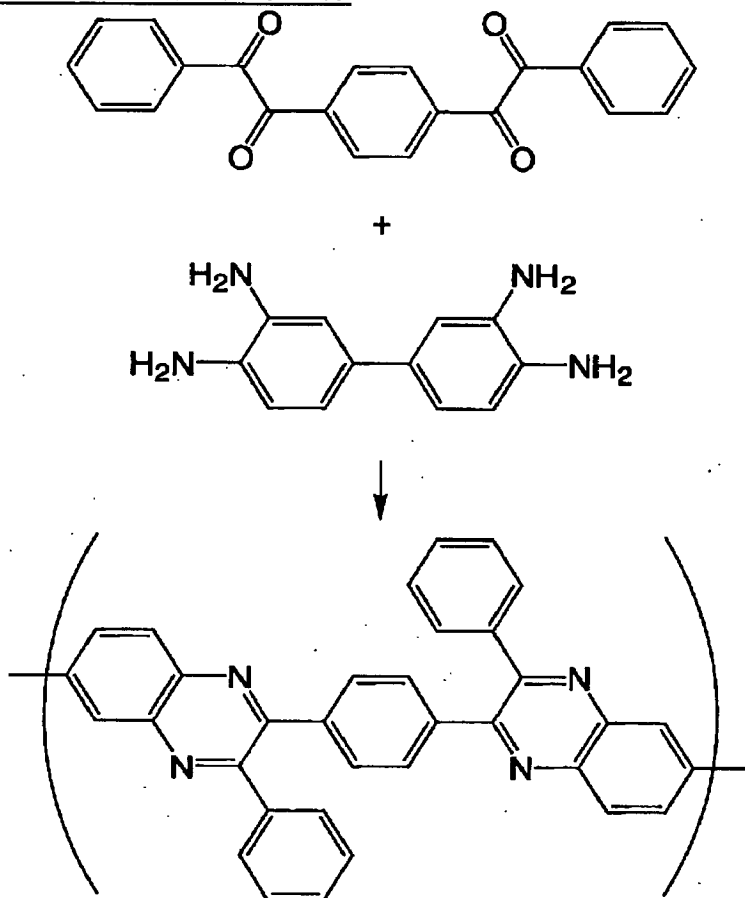
【0149】用いるセパレータの厚みは強度がある限りできるだけ薄い方がよく、通常 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いることができる。また、空孔率には特に制限はないができるだけ高い方がよい。あまり高すぎると短絡等の恐れがあるので、通常は35%～90%の範囲のものを用いることが好ましい。

【0150】このようにして得られる正極／プロトン伝導性電解質＋セパレータ／負極積層体全体をアルミラミネート体、ポリオレフィン樹脂等の電池外装体に収納し、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁樹脂で封止することにより本発明のプロトン移動型二次電池が得られる。本発明のプロトン移動型電池の構成は図1に示すシート型に限らず、チップ型、コイン型、角型、円筒型等いかなる形状でもよい。また、各種の大きさのものを製造することができる。電池の薄さは形状にもよるが、シート型で1mm以下、例えば0.5mm程度のものとすることができる。



【0151】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

【0152】実施例1：ポリフェニルキノキサリン（以

【0154】即ち、ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と略す。含水量200質量ppm）735mlを加えた1000mlのガラス製四口フラスコ（長さ4cmの撹拌はね及び冷却管付き）に、1,4-ビスベンジル（以下「BBZ」と略す。分子量342.4、純度98%）41.52g、3,3'-ジアミノベンジジン（以下、「DABZ」と略す。分子量214.3、アルドリッチ製純度98%）25.98gを添加し、室温窒素雰囲気下、撹拌速度300rpmで30分撹拌し、BBZ及びDABZを完全に溶解させた。その後、同様に撹拌しながらKB（比表面積1200m<sup>2</sup>/g、ライオン製、グレード：EC600JD）23.43gを投入し、窒素雰囲気下、130℃まで1時間で昇温した後、130℃で35時間反応させた。

【0155】得られた黒色沈殿を濾過、メタノール洗浄、乾燥後、120℃で12時間、真空乾燥することにより、80.43gのPPQ/KB複合物（1）の黒色

下、「PPQ」と略す。）／ケッチェンブラック（以下、「KB」と略す。）複合物（1）の合成  
反応はスキーム1に従って実施した。スキーム1

【0153】

【化26】

粉末を得た。この粉末を電子顕微鏡（以下、「SEM」と略す。）観察したところ、使用したKBに比べてKB一次粒子の粒径が大きくなっており、PPQがKB表面上に均一に被覆していることが示唆された。この粉末の元素分析値（質量%）はC：88.15、H：3.13、N：8.18であり、PPQ/KBの複合比（質量比）が71/29でPPQがKB上で複合していることが示唆された。また、ヘキサフルオロイソプロパノール（以下、「HFIP」と略す）を溶離液としたGPCからの光散乱法による絶対分子量（質量平均）は3200であった。また、絶対分子量1000未満の割合は0.7質量%であった。この粉末の25℃の導電率（4端子法）は0.35S/cmであった。

【0156】実施例2～実施例4、比較例1、比較例2：PPQ/KB複合物（2）～PPQ/KB複合物（6）の合成

表1のごとく、合成条件を代えた以外は実施例1と同様

の方法で異なった物性のPPQ/KB複合物(2)~PPQ/KB複合物(6)を合成した。

【0157】

【表1】

表1 PPQ/KB複合物(1)~(6)の製造

		BBZ g	DABZ g	KB g	混合 時間hr	PPQ/KB 質量比	25℃導電 率S/cm	PPQ質量平 均分子量
実施例1	複合物(1)	41.52	25.98	23.43	35	71/29	0.35	32000
実施例2	複合物(2)	80.26	31.46	11.03	35	88/14	0.12	38000
実施例3	複合物(3)	36.42	22.79	30.30	35	82/38	0.50	28000
実施例4	複合物(4)	41.52	25.98	23.43	18	70/30	0.34	15000
比較例1	複合物(5)	53.54	33.50	6.60	35	82/8	0.05	37000
比較例2	複合物(6)	29.11	18.22	40.03	35	50/50	0.70	25000

【0158】なお、これら複合物中のPPQの絶対分子量1000未満の割合は(2)0.5質量%、(3)0.8質量%、(4)3.0質量%、(5)0.5質量%、(6)2.8質量%であった。

【0159】実施例5~実施例8、比較例3、比較例4:PPQ/KB複合物(1)~PPQ/KB複合物(6)の粉碎

実施例1~実施例4、比較例1、比較例2で合成したPPQ/KB複合物(1)~PPQ/KB複合物(6)を、ホソカワミクロン製パルベライザーで乾式粉碎し、実施例5~実施例8、比較例3、比較例4とした。これらの分析値は表2のごとくなった。

【0160】

【表2】

表2 PPQ/KB複合物(1)~(6)の粉碎

		平均粒 径μm	最大粒 径μm	不純物(質量ppm)					揮発分*1 質量%
				Cl	Na	K	Fe	Ni	
実施例5	複合物(1)	10	100	80	40	15	10	<10	0.8
実施例6	複合物(2)	8	80	70	30	10	12	<10	1.2
実施例7	複合物(3)	12	110	40	40	35	10	12	1.5
実施例8	複合物(4)	15	100	80	40	10	15	12	2.0
比較例3	複合物(5)	15	120	80	50	18	10	<10	0.8
比較例4	複合物(6)	18	140	40	20	8	18	15	1.8

\*1:150℃、101.3kPa、1時間加熱後の揮発質量減

【0161】実施例9~実施例12、比較例5、比較例6:PPQ/KB複合物(1)~PPQ/KB複合物(6)の成型

実施例5~実施例8、比較例3、比較例4で粉碎したPPQ/KB複合物(1)~PPQ/KB複合物(6)を、5個ずつ1×1cm、0.5mmに250℃、大気

下、1000kgで15分間加圧加熱成型し、実施例9~実施例12、比較例5、比較例6とした。得られた電極の性状を表3(n=5の平均)に示す。

【0162】

【表3】

表3 PPQ/KB複合物(1)~(6)電極の性状(n=5の平均)

		電極密度 g/ml	質量 mg	性状
実施例9	複合物(1)	0.78	39	強度問題なし
実施例10	複合物(2)	0.84	42	強度問題なし
実施例11	複合物(3)	0.88	34	強度やや弱い
実施例12	複合物(4)	0.80	40	強度問題なし
比較例5	複合物(5)	0.88	44	強度問題なし
比較例6	複合物(6)	0.60	30	もろい、われやすい

【0163】実施例13～実施例15、比較例7、比較例8：PPQ/KB+VGCF複合物(7)～PPQ/KB+VGCF複合物(11)の合成

表4のごとく、導電性炭素材料として、繊維状炭素材料である気相法黒鉛繊維（以下、「VGCF（登録商標：昭和電工（株）製）」と略す。平均繊維径0.15μ

m、平均繊維長10μm、アスペクト比67）を混合し、導電性炭素材料組成を代えた以外は、実施例1と同様の方法でPPQ/KB+VGCF複合物(7)～PPQ/KB+VGCF複合物(11)を合成した。

【0164】

【表4】

表4 PPQ/KB+VGCF複合物(7)～(11)の製造 \* 比較

		PPQ/KB+VGCF 質量比	KB/VGCF 質量比	25℃導電率 S/cm	PPQ質量平均 分子量
実施例1	複合物(1)*	71/29	100/0	0.35	32000
実施例13	複合物(7)	71/29	90/10	0.43	38000
実施例14	複合物(8)	88/32	85/35	0.50	38000
実施例4	複合物(9)	75/25	90/10	0.32	37000
比較例1	複合物(10)	91/9	45/55	0.05	38000
比較例2	複合物(11)	50/50	45/55	0.70	30000

【0165】なお、これら複合物中のPPQの絶対分子量1000未満の割合は(7)0.5質量%、(8)0.8質量%、(9)3.0質量%、(10)0.5質量%、(11)2.8質量%であった。

【0166】実施例16～実施例18、比較例9、比較例10：PPQ/KB+VGCF複合物(7)～PPQ/KB+VGCF複合物(11)の粉碎、成型

実施例13～実施例15、比較例7、比較例8で合成したPPQ/KB+VGCF複合物(7)～PPQ/KB

+VGCF複合物(11)を、ホソカワミクロン製パルベライザーで乾式粉碎後、各5個ずつ1×1cm、0.5mmに250℃、大気下、1000kgで15分間加圧加熱成型し、実施例16～実施例18、比較例9、比較例10とした。粉碎後の粒径、電極性状(n=5の平均)を表5（実施例及び複合物番号変更）に示す。

【0167】

【表5】

表5 PPQ/KB+VGCF複合物(7)～(11)の粉碎、成型品の形状 \* 比較

		平均粒径 μm	最大粒径 μm	電極密度 g/ml	質量 mg	性状
実施例5	複合物(1)*	10	100	0.78	39	強度問題なし
実施例16	複合物(7)	12	80	0.82	41	強度問題なし
実施例17	複合物(8)	12	100	0.78	39	強度問題なし
実施例18	複合物(9)	8	80	0.88	43	強度問題なし
比較例9	複合物(10)	15	100	0.68	42	強度やや弱い
比較例10	複合物(11)	16	120	0.66	23	強度やや弱い

【0168】実施例19：ポリアニリン（以下「PAN」と略す。）の合成

特開昭62-108459号公報記載の方法に従い、過硫酸アンモニウムを酸化剤として1N塩酸中でアニリンを酸化重合後、アンモニア水溶液で中和することにより濃紫色の塩基型PAN粉末、100gを得た。元素分析、IRから本PANはほぼ目的の構造であると推定された。N-メチルピロリドン（以下、「NMP」と略す。）中でのGPCの結果から、PANの分子量（ポリメチルメタクリレート換算）は数平均で約50000、質量平均で約120000であった。

【0169】実施例20：PAN正極の製造

このPAN粉末とアセチレンブラック（以下、「AB」

と略す。電気化学工業（株）製、BET比表面積1700m<sup>2</sup>/g）、ポリフッ化ビニリデン（以下、「PVDF」と略す。クラレ（株）製の85：7：8の混合物に過剰のNMPを加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を導電性フィルム集電体1×1cm上に塗布後、1000kg加圧成型し、80℃で8時間真空乾燥することにより、0.5mmの厚さのPAN電極（平均38mg）を100個作成した。

【0170】実施例21～実施例24、比較例11、比較例12：プロトン移動型二次電池の製造

実施例20で製造したPAN電極、ついで親水処理したポリプロピレン（以下、「PP」と略す。）製マイクロポーラスフィルムセパレーター（商標登録：ジュラガー

ド3501、ポリプラスチック（株）製、 $25\mu\text{m}$ 、 $1.2\text{cm}\times 1.2\text{cm}$ ）を重ねる。ついで、実施例9～実施例12、比較例5、比較例6で製造したPPQ/KB複合物電極（1）～PPQ/KB複合物電極（6）を重ね、実施例20で用いたと同様の導電性フィルム（ $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ ）をさらに集電体として重ねた。これら積層体を加圧して密着させたあと、ポリイミドテープで両端部を固定した。

【0171】 ついで正極、負極側の導電性フィルム集電体に白金箔をリード線として銀ペーストで取り付け、この積層体をアルミラミネート外装体の中に入れ、2つの白金リード線を短絡しないように外部に取り出した。ついで電解液として20%硫酸水溶液を外装体内部に注入し、減圧で余分な硫酸水溶液を抜き出しながら、外装体

内を密着させた後、加熱融着で封止し、6種類のPPQ/KB複合物PAN系二次電池（各 $n=3$ 、計18個）を作成し、実施例21～実施例24、比較例11、比較例12とした。図1に外装体内の電池構成を示した。

【0172】 この電池を $25^\circ\text{C}$ 、作動電圧 $0\sim 0.8\text{V}$ 、電流 $2\text{mA}$ 、 $10\text{mA}$ で充放電を行ったところ、最大放電容量は表6のごとくになった。また、 $2\text{mA}$ で、 $0^\circ\text{C}$ 及び $-10^\circ\text{C}$ において放電させたところ表6のごとくになった。また、 $10\text{mA}$ で充放電サイクルを繰り返したところ、200サイクル後の容量は表6のごとくになった。

【0173】

【表6】

表6 プラズマ移動型二次電池の特性

	PPQ/KB 負極	最大容量 mAh		低温容量 mAh		10mA/200サイクル後 mAh
		2mA	10mA	$0^\circ\text{C}$	$-10^\circ\text{C}$	
実施例21	複合物(1)	2.2	2.1	2.0	1.5	2.1
実施例22	複合物(2)	2.6	2.0	2.4	2.0	1.9
実施例23	複合物(3)	1.8	1.8	1.7	1.4	1.7
実施例24	複合物(4)	2.2	2.1	2.0	1.4	1.7
比較例11	複合物(5)	1.5	0.7	1.0	0.3	0.2
比較例12	複合物(6)	1.2	1.2	1.1	0.8	0.8

【0174】 比較例13： PPQ/KB複合物（4）  
‘の製造、分析、評価

実施例4で製造したPPQ/KB複合物（4）において、メタノール洗浄なしに乾燥を行い、その後実施例8と同様に粉碎を行い、PPQ/KB複合物粉末（4）‘を得た。この粉末のPPQ/KB質量比は $71/29$ で、重量平均分子量は $14500$ 、分子量 $1000$ 未満の割合は $7.0\%$ と多かった。導電率、不純物量はPPQ/KB複合物（4）と同じであった。また、粉碎後の平均粒径 $16\mu\text{m}$ 、最大粒径 $100\mu\text{m}$ であったが、 $150^\circ\text{C}$ 、 $101.3\text{kPa}$ での1時間加熱後の揮発重量減は $6.3\%$ と多かった。

【0175】 この粉末を実施例12と同様にして電極成型を試みたが、成型後にひびわれ、そり等が起こり、電池評価ができなかった。

【0176】 比較例14： PPQ/KB複合物（1）  
‘の製造、分析、評価

実施例1で製造したPPQ/KB複合物（1）を、粉碎器の能力を落として実施例5と同様の粉碎を行い、PP

表7 プラズマ移動型二次電池の特性

	PPQ/KB 負極	最大容量 mAh		低温容量 mAh		10mA/200サイクル後 mAh
		2mA	10mA	$0^\circ\text{C}$	$-10^\circ\text{C}$	
比較例14	複合物(1)'	1.8	1.5	1.5	1.7	1.0

Q/KB複合物品砕粉末（1）‘を得た。この粉末のPPQ/KB質量比、質量平均分子量、分子量 $1000$ 未満の割合、導電率、不純物量、 $150^\circ\text{C}$ 、 $101.3\text{kPa}$ での1時間加熱後の揮発重量減はPPQ/KB複合物（1）と同じであった。粉碎後の平均粒径 $25\mu\text{m}$ 、最大粒径 $300\mu\text{m}$ と大きかった。

【0177】 この粉末を実施例9と同様にして電極成型したところ、平均電極嵩密度 $0.70\text{g/ml}$ 、平均電極重量 $35\text{mg}$ で強度的に問題ない電極が得られた。

【0178】 これら電極を用いて、実施例15と同様にして図1に示すようなPPQ/KB複合物PAN系二次電池（ $n=3$ ）を作成した。

【0179】 この電池を $25^\circ\text{C}$ 、作動電圧 $0\sim 0.8\text{V}$ 、電流 $2\text{mA}$ 、 $10\text{mA}$ で充放電を行ったところ、最大放電容量、 $2\text{mA}$ で、 $0^\circ\text{C}$ 及び $-10^\circ\text{C}$ における放電容量、 $10\text{mA}$ で充放電200サイクル後の容量は表7のごとくになった。

【0180】

【表7】

【0181】実施例25～実施例27、比較例15、比較例16：プロトン移動型二次電池の製造

実施例20で製造したPAN電極、ついで親水処理したPP製マイクロポラスフィルムセパレーター（ジュラガード3501、ポリプラスチック（株）製、25 $\mu$ m、1.2cm $\times$ 1.2cm）を重ねる。ついで、実施例16～実施例18、比較例9、比較例10で製造したPPQ/KB+VGCF複合物電極（7）～PPQ/KB+VGCF複合物電極（11）を重ね、実施例20で用いたと同様の導電性フィルム（1cm $\times$ 1cm）をさらに集電体として重ねた。これら積層体を加圧して密着させたあと、ポリイミドテープで両端部を固定した。

【0182】ついで正極、負極側の導電性フィルム集電体に白金箔をリード線として銀ペーストで取り付け、この積層体をアルミラミネート外装体の中にいれ、2つの

白金リード線を短絡しないように外部に取り出した。ついで電解液として20%硫酸水溶液を外装体内部に注入し、減圧で余分な硫酸水溶液を抜き出しながら、外装体内を密着させた後、加熱融着で封止し、6種類のPPQ/KB+VGCF複合物PAN系二次電池（各n=3、計18個）を作成し、実施例25～27、比較例15、16とした。図1に外装体内の電池構成を示した。この電池を25℃、作動電圧0～0.8V、電流2mA、10mAで充放電を行ったところ、最大放電容量は表8のごとくなった。また、2mAで、0℃及び-10℃において放電させたところ表8のごとくなった。また、10mAで充放電サイクルを繰り返したところ、200サイクル後の容量は表8のごとくなった。

【0183】

【表8】

表8 プロトン移動型二次電池の特性 ＊比較

	PPQ/KB+VGCF負極	最大容量 mAh		低温容量 mAh		10mA/200サイクル後 mAh
		2mA	10mA	0℃	-10℃	
実施例21	複合物(1)	2.2	2.1	2.0	1.5	2.1
実施例25	複合物(7)	2.3	2.3	2.1	1.8	2.3
実施例26	複合物(8)	1.8	1.8	1.7	1.4	1.7
実施例27	複合物(9)	2.2	2.1	2.0	1.4	1.7
比較例15	複合物(10)	1.5	0.7	1.0	0.3	0.2
比較例16	複合物(11)	1.2	1.2	1.1	0.8	0.6

【0184】実施例28：PPQ/AB複合物（12）の製造、分析、評価

導電性炭素材料として実施例1で用いたKBの代わりに、AB（BET比表面積1700m<sup>2</sup>/g）を同量用いた以外は実施例1と同様にしてPPQ/AB複合物（12）を製造した。この粉末の元素分析値（質量%）はC：88.10、H3.12、N：8.18であり、PPQ/ABの複合比（質量比）が71/29でPPQがABと複合していることが示唆された。またHFIPを溶離液としたGPCからの光散乱法による絶対分子量（質量平均）は36000であった。この粉末の25℃の導電率（4端子法）は0.25S/cmであった。

【0185】ついで実施例5と同様にして、粉碎、成型（5個）を行い、PPQ/AB複合物負極（12）を得

表9 プロトン移動型二次電池の特性

	PPQ/AB 負極	最大容量 mAh		低温容量 mAh		10mA/200サイクル後 mAh
		2mA	10mA	0℃	-10℃	
実施例28	複合物(12)	1.8	1.8	1.7	1.2	1.8

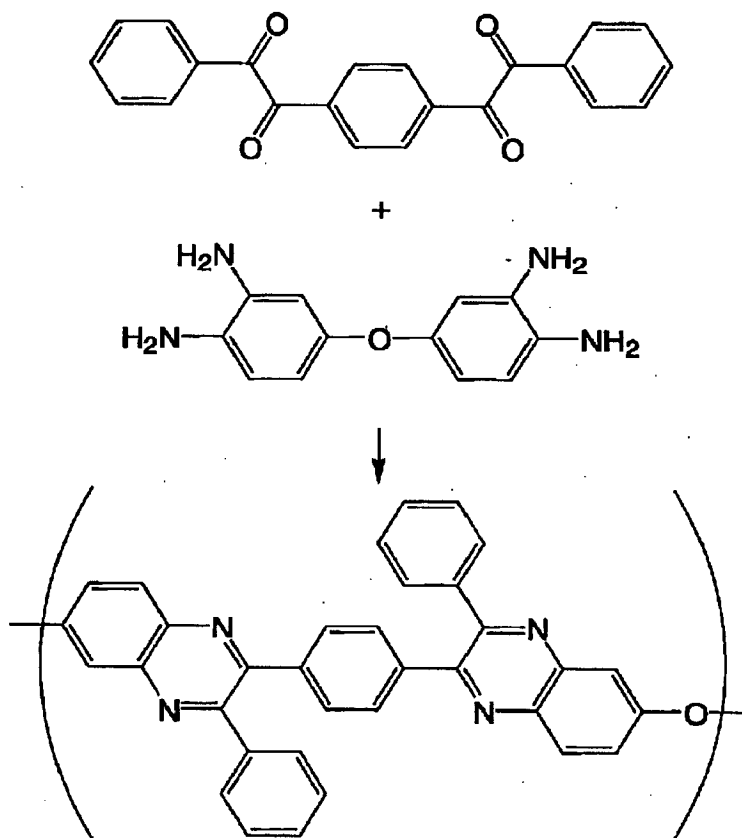
【0189】実施例29：ポリフェニルキノキサリンエーテル（以下、「PPQE」と略す。）/KB複合物（1）の合成

反応はスキーム2に従って実施した。

スキーム2

【0190】

【化27】



【0191】即ち、実施例1で用いたDABZの代わりに、3、3'、4、4'-テトラアミノジフェニールエーテル（以下、「TADE」と略す。分子量230.27、純度98%）5.05gを用いた以外は実施例1と同様の方法で、9.27gのPPQE/KB黒色粉末を得た。この粉末をSEM観察したところ、使用したKBに比べてKB一次粒子の粒径が大きくなっており、PPQEがKB上に均一に被覆していることが示唆された。この粉末の元素分析値（質量%）はC85.64、H3.09、N7.95、O3.22であり、PPQE/KBの複合比（質量比）が71/29でPPQEがKB上で複合していることが示唆された。また、HFIPを

溶離液としたGPCからの光散乱法による絶対分子量（質量平均）は38000であった。また、絶対分子量1000未満の割合は0.5質量%であった。この粉末の25℃の導電率（4端子法）は0.40S/cmであった。

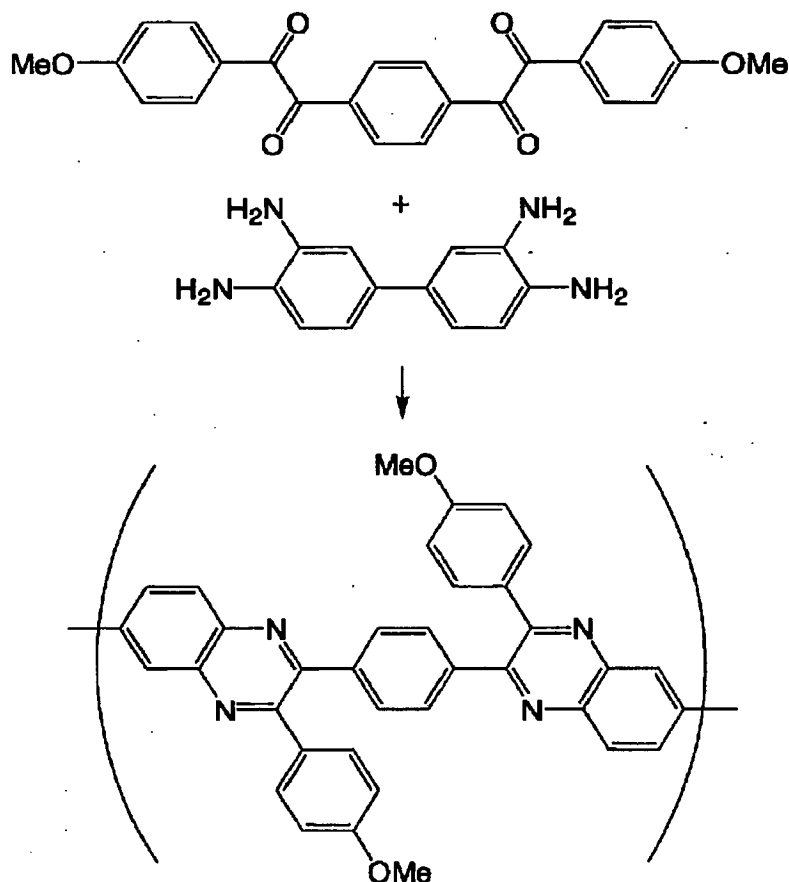
【0192】実施例30：ポリメトキシフェニルキノキサリン（以下、「PMPQ」と略す。）/KB複合物（1）の合成

反応はスキーム3に従って実施した。

スキーム3

【0193】

【化28】



【0194】即ち、実施例1で用いたBBZの代わりに、BBZメトキシ体（以下、「BBZOM」と略す。分子量404.41、純度98%）9.30gを用いた以外は実施例1と同様の方法で、17.11gのPMPQ/KB黒色粉末を得た。この粉末をSEM観察したところ、使用したKBに比べてKB一次粒子の粒径が大きくなっており、PMPQがKB上に均一に被覆していることが示唆された。この粉末の元素分析値（質量%）はC57.00、H3.40、N7.38、O4.22であり、PMPQ/KBの複合比（質量比）が72/28でPMPQがKB上で複合していることが示唆された。また、HFIPを溶離液としたGPCからの光散乱法に

よる絶対分子量（質量平均）は23000であった。また、絶対分子量1000未満の割合は0.8質量%であった。この粉末の25℃の導電率（4端子法）は0.25S/cmであった。

#### 【0195】実施例31、実施例32

実施例29、実施例30で合成したPPQE/KB複合物（1）、PMPQ/KB複合物（1）を実施例5と同様にして乾式粉碎した。これらの分析値は表10のようになった。

【0196】

【表10】

表10 PPQE/KB複合物(1)及びPMPQ/KB複合物(1)の粉碎

		平均粒 径μm	最大粒 径μm	不純物(質量ppm)					揮発分*1 質量%
				Cl	Na	K	Fe	Ni	
実施例31	PPQE/KB(1)	10	110	50	30	10	10	<10	1.5
実施例32	PMPQ/KB(1)	11	100	50	40	12	12	<10	1.2

\*1: 150℃、101.3kPa、1時間加熱後の揮発質量減

【0197】実施例33、実施例34：PPQE/KB複合物（1）、PMPQ/KB複合物（1）の成型  
実施例31、実施例32で粉碎したPPQE/KB複合

物（1）、PMPQ/KB複合物（1）を5個ずつ実施例9と同様にして、1cm×1cm、0.5mmに250℃、大気下、1000kg/cm<sup>2</sup>で15分間加圧加

熱成型した。得られた電極の性状を表11 (n=5の平均) に示す。

【0198】

【表11】

表11 PPQE/KB複合物(1)及びPMPQ/KB複合物(1)電極の性状(n=5の平均)

		電極密度 g/ml	質量 mg	性状
実施例33	PPQE/KB(1)	0.82	41	強度問題なし
実施例34	PMPQ/KB(1)	0.84	42	強度問題なし

【0199】実施例35、実施例36：PPQE/KB複合物(1)、PMPQ/KB複合物(1)の電池評価  
実施例33、実施例34で成型したPPQE/KB(1)、PMPQ/KB(1)電極を用いて、実施例15と同様にして図1に示すようなPPQE/KB複合物またはPMPQ/KB複合物PAn系二次電池(n=3)を作成した。

【0200】この電池を25℃、作動電圧0~0.8V、電流2mA、10mAで充放電を行ったところ、最大放電容量、2mAで、0℃及び-10℃における放電容量、10mAで充放電200サイクル後の容量は表12のごとくになった。

【0201】

【表12】

表12 プロトン移動型二次電池の特性

	負極	最大容量 mAh		低温容量 mAh		10mA/200サイクル後 mAh
		2mA	10mA	0℃	-10℃	
実施例35	PPQE/KB(1)	1.9	1.9	1.9	1.4	1.8
実施例36	PMPQ/KB(1)	2.0	1.9	1.8	1.4	1.9

【0202】実施例37：高分子固体電解質膜の調製  
デュポン製ナフィオン（登録商標）のアルコール溶液をガラス基板に塗布、風乾することにより、厚み約50μmのナフィオン膜Aを作成した。

【0203】このフィルムを40%硫酸溶液（25℃、0.8S/cm）に浸したところ、約4倍質量の硫酸を吸液した。この場合の25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、0.32S/cm、0.05S/cmであった。

【0204】実施例38：アルミナ含有高分子固体電解質膜の調製

1000℃で2時間熱処理した昭和電工（株）製高純度γ-アルミナ（商品名：UA5805、結晶粒子径：0.03μm、平均二次粒子径：1.8μm、BET比表面積：80m<sup>2</sup>/g）をナフィオン質量に対して5質量%となるように、実施例27で用いたと同様のナフィオン/アルコール溶液に添加し、ペイントシェーカーで均一に分散させた。この溶液を実施例27と同様に塗布、風乾することにより、厚み約50μmのナフィオン/アルミナ複合膜Bを作成した。

表13 プロトン移動型二次電池の特性

	電解質	最大容量 mAh		低温容量 mAh		10mA/200サイクル後 mAh
		2mA	10mA	0℃	-10℃	
実施例39	ナフィオン膜A	2.2	1.9	1.7	1.2	1.9
実施例40	複合膜B	2.2	2.0	1.8	1.4	2.0

【0205】このフィルムを40%硫酸溶液（25℃、0.8S/cm）に浸したところ、約6倍質量の硫酸を吸液した。この場合の25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、0.37S/cm、0.08S/cmであった。

【0206】実施例39、実施例40：高分子固体電解質系プロトン移動型二次電池の作成、評価

セパレータとしてジュラーガード3501の代わりに、実施例37、実施例38で成膜したナフィオン膜Aまたはナフィオン/アルミナ複合膜B（1.2cm×1.2cm）を用いた以外は実施例15と同様にして図1に示すようなPPQ/KB複合物(1)PAn系二次電池（各n=3）を作成した。

【0207】この電池を25℃、作動電圧0~0.8V、電流2mA、10mAで充放電を行ったところ、最大放電容量、2mAで、0℃及び-10℃における放電容量、10mAで充放電200サイクル後の容量は表13のごとくになった。

【0208】

【表13】

【0209】

【発明の効果】本発明、すなわち導電性炭素材料の存在

下にo-ジアミノフェニル基を2つ有するテトラミン誘導体とα、β-ジカルボニル基を2つ有するテトラカル



ポニル化合物とを脱水縮重合することを特徴とする製造方法、及び該製造方法で得た導電性炭素材料の表面にキノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物によれば、従来のキノキサリン構造を含む重合体と導電性炭素材料を混合して得た複合物に比べて、プロトンの挿入／放出容量が大きく且つ耐久性にも優れた電極材料を得ることができることはあきらかである。

【0210】さらに該製造方法で得られる電極材料用複合物からなる電極及び該電極からなる電池が安全性、信頼性、高速電流特性に優れ、さらに、従来の水溶液系二重層コンデンサや硫酸を用いる鉛蓄電池と比較しても、長寿命で、質量エネルギー密度 ( $\text{Wh/kg}$ ) の大きい二次電池を得ることができることはあきらかである。特に、電解質に酸性溶液だけではなく、固体及び／又はゲ

ル電解質を用いることができることから、安定で、信頼性、安全性に優れた電池を得ることが可能である。

【0211】

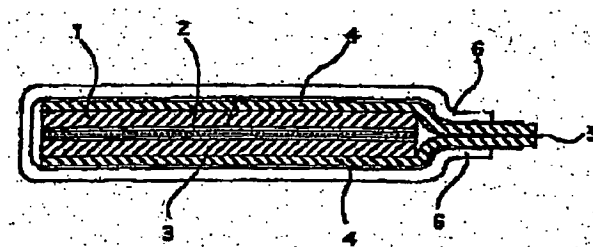
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明のプロトン移動型電池の一例として示す、シート型電池の実施例の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 プロトン伝導性電解質＋セパレータ
- 3 負極
- 4 集電体シート
- 5 リード線
- 6 外装体

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 水口 純子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社研究開発センター内

F ターム(参考) 4J043 PA02 QB15 QB46 RA45 SA03  
SA08 SA42 SA43 SA44 SA45  
SA47 SA49 SA51 SA62 SA63  
SA72 SA81 SA82 SB01 SB02  
TA01 TA02 TA03 TA04 TA11  
TA12 TA13 TA14 TA15 TA31  
TA32 TA33 TA41 TA52 TA67  
TA68 TA69 TA71 TA72 TA74  
TA75 UA131 UA141 UA142  
UA261 UB011 UB121 UB241  
UB281 UB391 XA16 XA18  
XA19 XA32 XA34 ZA44 ZB49  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK16  
AL16 AM00 AM16 BJ04 CJ02  
CJ03 CJ08 CJ11 CJ22 DJ08  
DJ16 EJ04 HJ01 HJ02 HJ05  
HJ07 HJ08 HJ11 HJ14 HJ15  
HJ20  
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 BA08  
CA22 CB22 DA10 EA09 EA10  
FA17 FA18 GA02 GA03 GA10  
GA11 GA22 HA01 HA02 HA05  
HA07 HA08 HA11 HA14 HA15  
HA17 HA20

(54) 【発明の名称】 キノキサリン構造を含む重合体を有する電極材料用複合物の製造方法、該製造方法により得られる電極材料用複合物、該電極材料用複合物からなる電極、該電極の製造方法及び該電極からなる電池